

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-261091
(43)Date of publication of application : 17.09.1992

(51)Int.Cl. H05K 3/24
C23C 18/44
C23C 18/52
H01L 23/12

(21)Application number : 03-093134 (71)Applicant : SHINKO ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 30.03.1991 (72)Inventor : NAKAZAWA MASAO
YOSHITANI MASAOKI
WAKABAYASHI SHINICHI

(54) PLATING METHOD TO CERAMIC BASE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroless gold-plated film without a swelling and a discoloration by a method wherein an electroless gold plating solution, to which an aliphatic polyhydric alcohol and the like or dielectrics consisting of these compounds are individually or mixedly added, is used as a stabilizer.

CONSTITUTION: An aliphatic polyhydric alcohol, an aliphatic unsaturated alcohol, an aliphatic unsaturated polyhydric alcohol and an aliphatic unsaturated carboxylic acid or dielectrics consisting of these compounds stabilize an electroless gold plating solution and inhibit the solution from decomposing. That is, even if an electroless gold plating is applied to the upper part of a nickel base, the function to be fulfilled as the electroless gold plating solution is maintained and the prolongation of the life of the solution is contrived. This is because even in the case a thin film is formed on an exposed nickel film and a substituted gold-plated film is previously formed, porous holes are filled and nickel is prevented from being eluted by this filling. Thereby, an electroless gold-plated film of good quality can be formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 283 6987

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2836987号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月14日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 5 K 3/24

H 0 5 K 3/24

A

C 2 3 C 18/44

C 2 3 C 18/44

18/52

18/52

B

H 0 1 L 23/12

H 0 1 L 23/12

Q

請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-93134
(62) 分割の表示 特願平2-68902の分割
(22) 出願日 平成2年(1990)3月19日

(65) 公開番号 特開平4-261091
(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日
審査請求日 平成9年(1997)3月18日

(73) 特許権者 000190688
新光電気工業株式会社
長野県長野市大字栗田字舎利田711番地
(72) 発明者 中沢 昌夫
長野県長野市大字栗田字舎利田711番地
新光電気工業株式会社内
(72) 発明者 吉谷 昌明
長野県長野市大字栗田字舎利田711番地
新光電気工業株式会社内
(72) 発明者 若林 信一
長野県長野市大字栗田字舎利田711番地
新光電気工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 綿貫 隆夫 (外1名)

審査官 青木 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック基体へのめっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体素子等の電子部品を搭載するセラミック基体の被めっき部へ無電解ニッケルめっき皮膜を形成するめっき工程と、
無電解ニッケルめっき皮膜に非酸化性雰囲気中で熱処理を施す熱処理工程と、
熱処理された無電解ニッケルめっき皮膜上に置換金めっき皮膜を形成するめっき工程と、
水酸化アルカリ、シアン化アルカリ、水溶性金塩およびボロン系還元剤を含む基本液に、脂肪族多価アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪族不飽和多価アルコール、脂肪族不飽和カルボン酸またはこれら化合物の誘導体を単独もしくは混合して添加した無電解金めっき液を用いて前記置換金めっき皮膜上に無電解金めっき皮膜を形成するめっき工程とを含むことを特徴とするセラミ

ック基体へのめっき方法。

【請求項2】 無電解ニッケルめっき皮膜を3 μ m以上15 μ m以下の厚さに形成することを特徴とする請求項1記載のセラミック基体へのめっき方法。

【請求項3】 置換金めっき皮膜を0.04 μ m以下の厚さに形成することを特徴とする請求項1または2記載のセラミック基体へのめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子等の電子部品を搭載するセラミック基体へのめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子等の電子部品を搭載する、セラミックパッケージやセラミック基板等のセラミック基体の、タングステンメタライズや金属からなる導体部、

ダイ付け部、キャップシール部等には、ワイヤボンディング性、ダイボンディング性、シール性等の特性を向上させるためにニッケルめっき皮膜、さらにその上に金めっき皮膜を形成するようにしている。従来これらめっき皮膜は電解めっきによって形成するようにしているが、電解めっきによるときは、上記被めっき部に導通をとる必要があり、そのため被めっき部を導通させる導通路を別途設けて、めっき後にこの不要な導通路を切削して除去するようにしている。このように電解めっきによるときは、本来不必要な導通路を別途設けて、めっき後に除去しなければならない余分な工程が必要となることから、その必要のない無電解によるめっき方法が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、各種の無電解めっき液が開発され、実用化されている中で、無電解金めっき液はいまだ実用に供せられる液が開発されていないのが実情である。この理由は液の安定性が極めて悪いことによる。一般に無電解金めっき液は、水酸化アルカリ、シアン化アルカリ、ボロン系還元剤を含み、これに金属供給源たる水溶性金塩を添加している。しかるに上記の組成で無電解金めっき液を調整した場合、液中にニッケルが溶出すると極めて不安定となり、ニッケル溶出量が僅か数ppmであっても液が分解してしまう。金めっきの下地には一般にニッケルめっきが施されるが、この下地ニッケルめっき皮膜上に無電解金めっきを行うと、下地のニッケルが液中に溶出し、液が分解してしまうのである。またたとえ、無電解ニッケルめっき皮膜上に従来方法による無電解の金めっき皮膜を形成したとしても、半導体セラミックパッケージの場合には、ダイ付け部に半導体素子を搭載する際やリード線のワイヤボンディングの際に400～450℃の熱工程を経ることから、この熱によって金めっき皮膜にふくれが生じ、また変色して、ダイボンディング性、ワイヤボンディング性が低下してしまう問題点がある。金めっき皮膜のふくれ、変色を防止するため、金めっき前に行う置換金めっきを厚く付けることが考えられるが、置換めっきの厚付けには限度があり、また厚付けすると、もともと置換めっきは下地との置換によるものであるから、下地の無電解ニッケル皮膜を荒らし、このためかえって無電解金めっき皮膜の変色等を助長するという問題点がある。

【0004】そこで、本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、導体部、ダイ付け部等の被めっき部に、熱工程を経てもふくれや変色の生じない無電解金めっき皮膜を形成することができ、ワイヤボンディング性、ダイボンディング性等の特性に優れるセラミック基体を提供できるめっき方法を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成

するため次の構成を備える。すなわち、半導体セラミックパッケージの導体部およびダイ付け部へ無電解ニッケルめっき皮膜を形成するめっき工程と、無電解ニッケルめっき皮膜に非酸化性雰囲気中で熱処理を施す熱処理工程と、熱処理された無電解ニッケルめっき皮膜上に置換金めっき皮膜を形成するめっき工程と、水酸化アルカリ、シアン化アルカリ、水溶性金塩およびボロン系還元剤を含む基本液に、脂肪族多価アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪族不飽和多価アルコール、脂肪族不飽和カルボン酸またはこれら化合物の誘導体を単独もしくは混合して添加した無電解金めっき液を用いて前記置換金めっき皮膜上に無電解金めっき皮膜を形成するめっき工程とを含むことを特徴としている。無電解ニッケルめっき皮膜を3μm以上15μm以下の厚さに形成すると好適である。また、置換金めっき皮膜を0.04μm以下の厚さに形成すると好適である。上記無電解金めっき液には、さらにスルホン酸誘導体またはその塩、スルホンアミド誘導体、スルホンイミド誘導体またはその塩を単独もしくは混合して添加するとよい。また、無電解金めっき液に、液のpHが10～12の間になるに必要な、グリシンなどの低級アミノ酸および／または塩化アルカリを添加すると好適である。上記安定剤は単独または数種類併用して添加する。添加量は0.1g/l以上で有効である。脂肪族多価アルコールおよびその誘導体としては、1,10-デカンジオールなどH₂O-（CH₂）_n-OHの一般式で表されるn=1～10の範囲の二価アルコールおよびそのエステルなどの誘導体が有効である。脂肪族不飽和アルコールおよびその誘導体としては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オールおよびこれらのエステルなどが有効である。脂肪族不飽和多価アルコールおよびその誘導体としては、2-ブチン-1,4-ジオール、1-ブチン-3,4-ジオール、2-ペンチン-1,5-ジオール、2-ペンチン-1,4-ジオールおよびこれらのエステル等が有効である。脂肪族不飽和カルボン酸およびその誘導体としては、プロピオール酸、アセチレンジカルボン酸、プロピオール酸エチル、アセチレンジカルボン酸エチルなどが有効である。上記安定剤に加えて、さらにスルホン酸誘導体またはその塩、スルホンアミド誘導体、スルホンイミド誘導体またはその塩を添加することによりさらに液が安定化し、液分解が抑えられる。スルホン酸誘導体またはその塩、スルホンアミド誘導体、スルホンイミド誘導体またはその塩は単独または数種類併用して添加する。その添加量は0.01g/l以上で有効である。スルホン酸誘導体またはその塩としては、アミノベンゼンスルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、1,3,6-ナフタレントリスルホン酸またはこれらのアルカリ金属塩などが有効である。スルホンアミド誘導体としては、アミノスルホンアミド、トルエンス

ルホンアミドなどが有効である。スルホンイミド誘導体またはその塩としては、 α -スルホ安息香酸イミドまたはそのアルカリ金属塩が有効である。グリシン、塩化アルカリの添加量は、基本液の組成とも関連するものであり、添加することにより得られるめっき液のPHが10～12の範囲となるようにする。グリシン、塩化アルカリを添加することによってPHが10～12に低下するにもかかわらず、金の析出速度は $2\mu\text{m}/\text{時}$ 程度の高速度が得られ、従来の強アルカリ液の場合の析出速度の約1.5 $\mu\text{m}/\text{時}$ よりもむしろ大きい析出速度が得られる。またPHが低下することによってセラミックをほとんど浸食しない優れためっき液となる。グリシン、塩化アルカリを併用すれば液の緩衝正に優れ、PHの安定化に寄与するが、それぞれ単独に添加してもよい。なおグリシンはアミノ酸の一種であり、グリシンの代わりに他の低級アミノ酸を使用することもできる。基本液にはさらに鉛化合物あるいはタリウム化合物を0.1ppm～50ppm（金属換算）添加するようにしてもよい。これらは析出してくる結晶の調整剤として作用する。また基本液にさらに、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの界面活性剤を0.0001ml/l～10ml/l添加すると泡切れもよく良好な金めっき皮膜が得られる。さらに基本液にチオ尿素、チオリンゴ酸などのメルカプト基の形でSを有する硫黄化合物を0.01g/l～50g/l程度添加するとよい。これら硫黄化合物は還元剤として作用する。ボロン化合物の安定剤として作用する。

【0006】

【作用】上記無電解金めっき液において、脂肪族多価アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪族不飽和多価アルコール、脂肪族不飽和カルボン酸あるいはこれら化合物の誘導体は液を安定化し、液分解を抑える。この安定化ということは、ニッケル下地上へ無電解めっきを施しても、無電解金めっき液としての機能を維持し、液の長寿命化が図れるということを意味する。この安定化作用の原理は定かではないが、露出しているニッケル皮膜上に薄膜を形成し、あらかじめ置換金めっき皮膜を形成した場合にもそのポーラスな穴を埋め、これによりニッケルの溶出を阻止するものと考えられる。このように、無電解金めっき液中へのニッケルの溶出を抑えることができるので、液の安定性が保たれ、その結果良質な無電解金めっき皮膜を形成することができ、この無電解金めっき皮膜は熱にも安定で、ふくれや変色が発生せず、ワイヤボンディング性、ダイボンディング性等の特性に優

れている。

【0007】

【実施例】第1工程：無電解ニッケルめっき工程
セラミックパッケージを脱脂、酸洗浄し、パラジウム活性化処理を施した後、ニッケル-ボロン系の無電解ニッケルめっきを行う。この無電解ニッケルめっき皮膜の厚さは $3\mu\text{m}$ 以上の厚さにするのがよい。厚さの上限は特にないが、経済性から $15\mu\text{m}$ 以下がよい。無電解ニッケルめっきには、ニッケル-リン系のももあるが、皮膜の耐熱性の点からニッケル-ボロン系がよい。無電解ニッケルめっき液は従来の液を用いることができるが、還元剤のボロン化合物はその添加量を低く抑えるのがよく、皮膜中のボロン含有率を1%以下、すなわちニッケルの純度が99%以上となるようにするのがよい。このようにニッケルの純度が高い程、後に形成する無電解金めっき皮膜が耐熱性に優れることがわかった。

第2工程：熱処理工程

次にセラミックパッケージを電気炉に入れ、非酸化性雰囲気中、 750°C 、10分程度の熱処理を施す。これにより、無電解ニッケルめっき皮膜中に Ni_3B の結晶が晶出し、皮膜が緻密化する。

第3工程：置換金めっき工程

次いで酸による活性化処理を行った後、置換金めっきを行う。置換金めっき液は通常の市販のめっき液を用いることができる。置換金めっきは無電解ニッケルめっき皮膜を荒らすので、短時間の処理を行う。置換金めっき皮膜の厚さは $0.04\mu\text{m}$ 以下の薄いものでよい。

第4工程：無電解金めっき

次に洗浄処理を行った後、無電解金めっきを施す。表1に無電解金めっき液の基本液1、2の組成を示す。また表2に基本液1、2に各種安定剤を添加した無電解金めっき液の実施例の液組成を示す。

【0008】

【表1】

基本液1	KOH	45	g/l
	KCN	1.3	g/l
	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5.8	g/l
	ジメチルアミンボラン	23.6	g/l
基本液2	KOH	11.2	g/l
	KCN	13.0	g/l
	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5.8	g/l
	KBH_4	21.6	g/l

【0009】

【表2】

実施例 1	基本液 1 1, 10-デカンジオール	7 g/ℓ
2	基本液 2 プロパルギルアルコール	5 g/ℓ
3	基本液 1 2-ペンチン-1, 5-ジオール	10g/ℓ
4	基本液 2 プロピオール酸	10g/ℓ
5	基本液 1 1, 10-デカンジオール 1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム	10g/ℓ 10g/ℓ
6	基本液 1 プロパルギルアルコール 1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム	5 g/ℓ 10g/ℓ
7	基本液 2 アリルアルコール o-スルホ安息香酸イミド	10g/ℓ 10g/ℓ
8	基本液 1 2-ペンチン-1, 5-ジオール p-トルエンスルホン酸アミド	10g/ℓ 10g/ℓ
9	基本液 2 プロピオール酸 アミノベンゼンスルホン酸	10g/ℓ 10g/ℓ
10	基本液 1 プロパルギルアルコール グリシン 塩化カリウム pH	5 g/ℓ 15g/ℓ 12g/ℓ 11.4

【0010】実施例1～10のめっき液を用いて、置換金めっきしてあるニッケル下地の半導体装置用セラミックパッケージに、85℃、弱攪拌の条件で無電解金めっきを行い、3μmの無電解金めっき皮膜を形成した。レモンイエローで半光沢の金めっき皮膜が得られ、セラミック上への金の析出はなく、また液分解は起こらず、安定であった。この無電解金めっきを施したセラミックパッケージのワイヤボンディング性、ダイボンディング性、耐熱性はいずれも良好であった。実施例1～10の各液に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの界面活性剤を添加し、上記と同様の無電解金め

きを行ったところ、泡切れが非常に良く、またセラミック上への金の析出や液分解も起こらず、良好な金めっき皮膜が得られた、金めっき皮膜はワイヤボンディング性、ダイボンディング性、耐熱性とも良好であった。表3に、無電解ニッケルめっき皮膜のめっき厚を変え、実施例1の無電解金めっき液を用いて、厚さ3μmの無電解金めっき皮膜を形成した場合の、450℃、5分の耐熱試験、耐熱試験後のワイヤボンディング性、ダイボンディング性を調べた結果を示す。

【0011】

【表3】

	1.5 μm	3.0 μm	4.5 μm	6.0 μm	8.0 μm	10.0 μm
耐熱試験 450℃ 5分	金めっき変色	多少 金めっき変色	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし
ワイヤボン ディング性(1)	54(ℎクリ数)/80	2/80	0/80	0/80	0/80	0/80
ダイボン ディング性(2)	6(ℎクリ数)/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10

(1) ワイヤブル試験は 200℃、50Hのエージング後に行った。

(2) ダイシェアー試験は 300℃、6Hのエージング後に行った。

【0012】表3に示されるように、下地ニッケル皮膜の厚さが3μm以上の場合が概ね良好で、好適には4.5μm以上の場合に金メッキ皮膜の変色がなく、ワイヤボンディング性等も極めて良好であった。なお、基本液1のみで上記と同様の条件で無電解金めっきを行ったと

ころ、約10分後にセラミック上に金が析出し始め、液分解が起きた。また基本液2のみでは約7分後にセラミック上に金が析出し始め、液分解が起きた。上記実施例では半導体装置用セラミックパッケージで説明したが、各種電子部品を搭載するセラミック基板等のセラミック

基体の必要な被めっき部のめっきに適用しうることはもちろんである。以上本発明につき好適な実施例を挙げて種々説明したが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、発明の精神を逸脱しない範囲内で多くの改変を施し得るのはもちろんである。

【0013】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、導体部、ダイ付け部等の被めっき部に、熱工程を経てもふくれや変色の生じない無電解金めっき皮膜を形成することができ、ワイヤボンディング性、ダイボンディング性等の特性に優れるセラミック基体を提供できるという著効を奏する。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭62-134990 (J P, A)
 特開 昭61-265853 (J P, A)
 特開 昭63-250467 (J P, A)
 特開 昭49-67159 (J P, A)
 特開 平3-124091 (J P, A)
 特開 平1-303789 (J P, A)
 特開 平1-125891 (J P, A)
 特公 昭43-16202 (J P, B 1)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 6, D B 名)
H05K 3/10 - 3/26

THIS PAGE BLANK (USPTO)